

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-124090

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

(51)Int.Cl.

B29C 49/00  
C08K 7/00  
C08L 81/02  
// (C08L 81/02  
C08L 77:00  
C08L 23:26 )  
B29K 81:00  
B29L 22:00

(21)Application number : 03-291567

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.11.1991

(72)Inventor : KOBAYASHI KAZUHIKO  
SHIMASAKI NORIO

### (54) BLOW MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a blow molding having excellent moldability, heat resistance, chemical resistance, shock resistance and appearance by blow molding a composition, in which fixed quantities of a polyamide resin and specified modified polyolefin are blended with a polyphenylene sulfide resin.

CONSTITUTION: A composition used is composed of a 5-80 pts.wt. polyamide resin and 5-80 pts.wt. modified polyolefin consisting of  $\alpha$ -olefin and the glycidyl ester of  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated carboxylic acid to a 100 pts.wt. PPS resin, and a not more than 200 pts.wt. fibrous and/or granular reinforcing material can be blended as required. The PPS resin, which is deionized and treated by at least one kind of acidic aqueous solution washing, hot water washing and organic solvent washing, is preferable. When blow molding is conducted by using the composition, a blow molding, in which no drawdown of a parison is generated, which has excellent heat resistance and shock resistance and in which no glass fiber floats, can be acquired.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3237147

[Date of registration] 05.10.2001

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The denaturation polyolefine 5 - 80 weight sections, and the blow blow molding article characterized by fibrous and/or coming to carry out blow molding of the polyphenylene sulfide resin constituent which blended the grain-like reinforcement 0 - the 200 weight sections it is unrefined to the polyphenylene sulfide resin 100 weight section from polyamide resin 5 - 80 weight sections, an alpha olefin, and the glycidyl ester of alpha and beta-unsaturated carboxylic acid.

[Claim 2] The blow blow molding article according to claim 1 to which polyphenylene sulfide resin is characterized by carrying out deionization processing by at least one sort of approaches chosen from acid water-solution washing processing, hot water washing processing, and organic solvent washing processing.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the polyphenylene sulfide resin system blow blow molding article excellent in a moldability, thermal resistance, chemical resistance, shock resistance, and a mold-goods appearance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyphenylene sulfide resin (it is hereafter called PPS resin for short) is engineering plastics excellent in thermal resistance, chemical resistance, fire retardancy, an electrical property, etc., and the need is increasing increasingly in recent years to the application of the electrical and electric equipment and electronic parts, autoparts, a precision machinery component, etc.

[0003] However, the actual condition was that are restricted to the injection-molding method, it is most which has the small mold goods of PPS resin, for example, the application to large-sized components, such as a bottle by blow molding etc. and a tank, is seldom almost made from the approach of carrying out the fabricating operation of the PPS resin having the very high melting fluidity of PPS resin.

[0004] and the PPS resin which has a degree of polymerization with it although the blow molding container of the PPS resin indicated by JP,61-255832,A, for example and its manufacturing method are known as an application to the blow molding of PPS resin -- using -- in addition -- and a special injection drawing blow molding method cannot be combined, and it cannot be said that the blow molding technique of general-purpose PPS resin is established. [ this remarkable approach and ] [ high ]

[0005] The actual condition is that the technique of manufacturing the ducts in an engine room by blow molding has spread in autoparts on the other hand, and the blow molding ingredient with which current also had the chemical resistance and shock resistance which whose thermal resistance was still higher from the polyamide system ingredient of thermal resistance being inadequate although the polyamide system ingredient is mainly used, and were moreover excellent is demanded.

[0006] Then, this invention persons proposed previously the blow blow molding article obtained by carrying out blow molding of the constituent which consists of PPS resin and an epoxy group content polyolefine system copolymer as what meets such a demand as Japanese Patent Application No. No. 33147 [ two to ].

[0007] However, although the blow blow molding article obtained by the proposal by the above-mentioned this invention persons was excellent in blow molding nature, thermal resistance, chemical resistance, and shock resistance, when it added especially reinforcement, such as a glass fiber, since the float of fiberglass reinforcement was produced and the surface appearance of mold goods was inferior, amelioration of this point was desired.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention is attained as a result of considering amelioration of the trouble which the conventional PPS resin system blow blow molding article mentioned above has as a technical problem, and is made into the object has a moldability, thermal resistance, chemical resistance, shock resistance, and a mold-goods appearance in offering the

polyphenylene sulfide resin system blow blow molding article which balanced and was excellent.

[0009] According to examination of this invention persons, in addition to the denaturation polyolefine which consists of an alpha olefin and glycidyl ester of alpha and beta-unsaturated carboxylic acid, the blow blow molding article it is unrefined from the constituent which carried out the amount combination of specification of the polyamide resin further filled the above-mentioned object to polyphenylene sulfide resin, and excelling not only in thermal resistance and a mechanical property but in profitability was found out.

[0010]

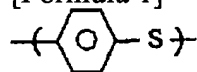
[Means for Solving the Problem] That is, this inventions are the denaturation polyolefine 5 which consists of polyamide resin 5 - 80 weight sections, an alpha olefin, and glycidyl ester of alpha and beta-unsaturated carboxylic acid to the PPS resin 100 weight section - 80 weight sections, and a thing which offers fibrous and/or the blow blow molding article characterized by coming to carry out blow molding of the polyphenylene sulfide resin constituent which blended the grain-like reinforcement 0 - the 200 weight sections.

[0011] In addition, the PPS resin used by this invention demonstrates much more suitable effectiveness, when deionization processing is performed.

[0012] the repeating unit the PPS resin used by this invention is indicated to be with the following structure expression -- more than 70 mol % -- more -- desirable -- more than 90 mol % -- it is the included polymer, and since thermal resistance is spoiled, the following repeating unit is not desirable less than [ 70 mol % ].

[0013]

[Formula 1]



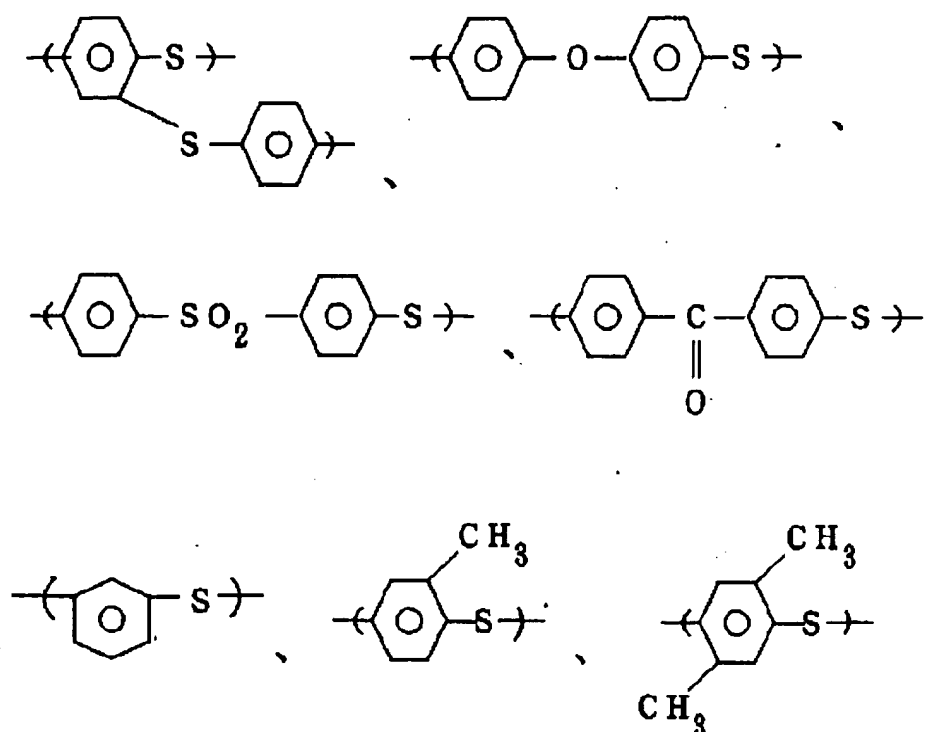
[0014] The polymer with comparatively small molecular weight from which PPS resin is generally obtained according to the manufacturing method represented with JP,45-3368,B, The essential target obtained according to the manufacturing method represented with JP,52-12240,B has the polymer of the amount of macromolecules etc. comparatively by the line. In the polymer obtained by the approach given [ said ] in JP,45-3368,B, it is also possible heating under an after [ a polymerization ] oxygen ambient atmosphere, or by adding and heating cross linking agents, such as a peroxide, to high-polymerization-ize and to use.

[0015] In this invention, although it is also possible to use the PPS resin obtained by what kind of approach, the polymer of the amount of macromolecules is intrinsically used comparatively more preferably by the line.

[0016] Moreover, PPS resin can constitute less than [ of the repeating unit / 30 mol % ] from a repeating unit which has the following structure expression.

[0017]

[Formula 2]



[0018] After generating the PPS resin used by this invention through the above-mentioned polymerization process, it is desirable to perform deionization processing by acid water-solution washing processing, hot water washing processing, or organic solvent washing processing.

[0019] It is as follows when performing the above-mentioned acid water-solution washing processing.

[0020] That is, although there is especially no limit, an acetic acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, silicic acid, carbonic acid, a propyl acid, etc. are mentioned and an acetic acid and a hydrochloric acid may be more preferably used especially if it does not have the operation which disassembles PPS resin as an acid used for acid water-solution washing processing of PPS resin by this invention, what it decomposes [ what ] and degrades PPS resin like a nitric acid is not desirable.

[0021] There is the approach of making it PPS resin immersed in the water solution of an acid etc., and the approach of acid water-solution washing processing can also be agitated or heated suitably as occasion demands. For example, when using an acetic acid, sufficient effectiveness is acquired by being immersed and agitating PPS resin powder for 30 minutes to the inside which heated the water solution of pH4 at 80-90 degrees C. The PPS resin to which acid treatment was performed needs to wash several times with water or warm water in order to remove a remaining acid or a remaining salt etc. physically.

[0022] As for the water used for washing, it is desirable that they are distilled water or deionized water in the semantics which does not spoil the effectiveness of the desirable chemical denaturation of the PPS resin by acid treatment.

[0023] Moreover, it is as follows when performing hot water washing processing.

[0024] That is, in carrying out hot water processing of the PPS resin used in this invention, it is important to make more preferably 100 degrees C or more of 120 degrees C or more of 150 degrees C or more of temperature of hot water into 170 degrees C or more preferably especially still more preferably, and at less than 100 degrees C, since the effectiveness of the desirable chemical denaturation of PPS resin is small, it is not desirable.

[0025] In order to discover the effectiveness of the desirable chemical denaturation of the PPS resin by hot water washing processing of this invention, as for the water to be used, it is desirable that they are distilled water or deionized water. Actuation of hot water processing feeds the PPS resin of the specified quantity into the water of the specified quantity, and is usually performed by heating and agitating within a pressurized container. Although the rate of PPS resin and water has a desirable direction with

much water, the bath ratio of 200g or less of PPS resin is usually chosen to 1l. of water.

[0026] Moreover, since decomposition of an end group is not desirable, considering as the bottom of an inert atmosphere is desirable [ the ambient atmosphere of hot water processing ] in order to avoid this. Furthermore, in order to remove physically the component which remains the PPS resin which finished this hot water processing actuation, it is desirable that warm water washes several times.

[0027] Furthermore, in organic solvent washing processing, it is as follows.

[0028] namely, as an organic solvent used for washing of PPS resin by this invention If it does not have the operation which disassembles PPS resin, there will be especially no limit. For example, N-methyl pyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide, 1, 3-dimethyl imidazolidinone, hexa methyl phospho RASUAMIDO, Nitrogen-containing polar solvents, such as piperazinone, dimethyl sulfoxide, a dimethyl sulfone, Sulfoxide sulfone system solvents, such as a sulfolane, an acetone, a methyl ethyl ketone, Ketone solvent, such as a diethyl ketone and an acetophenone, wood ether, Ether system solvents, such as dipropyl ether, dioxane, and a tetrahydrofuran, Chloroform, a methylene chloride, a trichloroethylene, 2 ethylene chlorides, Perchloroethylene, mono-chloroethane, dichloroethane, tetrachloroethane, Halogen system solvents, such as par chloroethane and chlorobenzene, a methanol, Ethanol, propanol, a butanol, a pentanol, ethylene glycol, Aromatic hydrocarbon system solvents, such as alcoholic phenol system solvents, such as propylene glycol, a phenol, cresol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, and benzene, toluene, and a xylene, etc. are mentioned. Also among these organic solvents, especially the activity of N-methyl pyrrolidone, an acetone, dimethylformamide, chloroform, etc. is desirable. Moreover, these organic solvents are used by one kind or two kinds or more of mixed stock.

[0029] It is also possible for there to be the approach of making it PPS resin immersed into an organic solvent etc. as the approach of washing by the organic solvent, and to agitate or heat suitably as occasion demands.

[0030] There is especially no limit about the washing temperature at the time of an organic solvent washing PPS resin, and the temperature of about [ ordinary temperature -300 degree C ] arbitration can be chosen. Here, although there is an inclination for washing effectiveness to become high so that washing temperature becomes high, effectiveness is usually enough acquired at ordinary temperature - 150 degree C washing temperature.

[0031] Moreover, it is also possible in a pressurized container to wash under application of pressure at the temperature more than the boiling point of an organic solvent. Moreover, there is especially no limit also about washing time amount. For example, although based also on washing conditions, in batch type washing, sufficient effectiveness is acquired by usually washing more than for 5 minutes. Moreover, washing with continuous system is also possible.

[0032] Although it is enough that an organic solvent just washes the PPS resin generated by the polymerization, in order to demonstrate the effectiveness of this invention further, it is desirable to combine with backwashing by water or warm water washing. Moreover, by washing with water or warm water, when high-boiling point water solubility organic solvents, such as N-methyl pyrrolidone, are used, since clearance of a residual organic solvent can carry out easily, it is desirable after organic solvent washing. As for the water used for these washing, it is desirable that they are distilled water or deionized water.

[0033] Although the thing of any melt viscosity can be used if especially the melt viscosity of the PPS resin used by this invention does not have a limit and kneading with polyamide resin and denaturation polyolefine is possible, that 320 degrees C and whose melt viscosity in shear rate 10 sec-1 are usually 100-10,000poise is used.

[0034] The polyamide resin used by this invention is a polyamide which makes a main constituent amino acid, a lactam or diamine, and dicarboxylic acid.

[0035] As an example of representation of the main constituent, 6-aminocaproic acid, 11-amino undecanoic acid, Amino acid, such as 12-amino dodecanoic acid and an paraamino methyl benzoic acid, Lactams, such as epsilon-amino caprolactam and omega-RAURO lactam, a tetramethylenediamine, A hexamethylenediamine, undecamethylene diamine, dodeca methylene diamine, 2, 2, 4-/4, a 4-trimethyl

hexamethylenediamine, 5-methyl nonamethylene diamine, [ 2 and 4 ] Meta-xylylene diamine, PARAKI silylene diamine, 1, 3-screw (aminomethyl) cyclohexane, 1, 4-screw (aminomethyl) cyclohexane, 1-amino-3-aminomethyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexane, Screw (4-amino cyclohexyl) methane, screw (3-methyl-4-amino cyclohexyl) methane, 2 and 2-screw (4-amino cyclohexyl) propane, a screw (aminopropyl) piperazine, The diamine of aliphatic series, such as an aminoethyl piperazine, an alicycle group, and aromatic series, And an adipic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, A terephthalic acid, isophthalic acid, 2-chloro terephthalic acid, 2-methyl terephthalic acid, 5-methyl isophthalic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, a hexahydro terephthalic acid, The dicarboxylic acid of aliphatic series, such as hexahydro isophthalic acid, an alicycle group, and aromatic series is mentioned, and the polyamide homopolymer or copolymer guided from these raw materials can be respectively used in the form of independent or mixture in this invention.

[0036] In this invention as useful polyamide resin, especially A PORIKA pro amide (nylon 6), polyhexamethylene adipamide (Nylon 66), Polytetra ethylene adipamide (Nylon 46), polyhexamethylene sebacamide (Nylon 610), Polyhexamethylene DODEKAMIDO (Nylon 612), polyundecamethylene adipamide (nylon 116), The poly dodecane amide (Nylon 12), the poly undecane amide (Nylon 11), A PORIKA pro amide / polyhexamethylene terephthalamide copolymer (nylon 6 / 6T), polyhexamethylene adipamide / polyhexamethylene terephthalamide copolymer (Nylon 66 / 6T), etc. are mentioned.

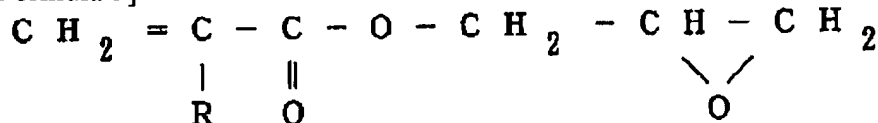
[0037] There is no limit especially in the polymerization degree of the polyamide resin used here, and the relative viscosity measured at 25 degrees C can choose the thing in the range of 1.5-6.0 as arbitration among 1% of concentrated-sulfuric-acid solution.

[0038] As an example of the alpha olefin in the denaturation polyolefine which consists of an alpha olefin used by this invention, and glycidyl ester of alpha and beta-unsaturated carboxylic acid, although ethylene, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, etc. are mentioned, ethylene is desirable especially.

[0039] Moreover, the glycidyl ester of alpha and beta-unsaturated carboxylic acid is a compound expressed with the following general formula, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, glycidyl ethacrylate, etc. are specifically mentioned, and glycidyl methacrylate is used preferably even especially in inside.

[0040]

[Formula 3]



[0041] (However, R in a formula shows a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6.) 3 - 40% of the weight of the range is preferably suitable for the amount of copolymerization of the glycidyl ester of alpha in denaturation polyolefine, and beta-unsaturated carboxylic acid one to 50% of the weight.

[0042] Furthermore, in the denaturation polyolefine used by this invention, acrylic acids, such as vinyl ester, such as other partial saturation monomers which can be copolymerized, for example, vinyl ether, vinyl acetate, and propionic-acid vinyl, methyl, ethyl, and propyl, and methacrylic ester, acrylonitrile, styrene, etc. can also be copolymerized in the range which does not spoil the property.

[0043] the blending ratio of coal of the PPS resin in the resin constituent used by this invention, polyamide resin, and denaturation polyolefine -- the PPS resin 100 weight section -- receiving -- polyamide resin 5 - 80 weight sections -- desirable -- 10 - 70 weight section, and the denaturation polyolefine 5 - 80 weight sections -- it is the range of 10 - 70 weight section preferably.

[0044] When the loadings of polyamide resin do not fulfill 5 weight sections, the surface appearance amelioration effectiveness of a blow blow molding article is inadequate, and since heat-resistant, chemical-resistant lowering takes place when loadings exceed 80 weight sections on the other hand, it is



not desirable.

[0045] Moreover, when the drawdown of parison becomes large at the time of blow molding, and it becomes easy to produce thick nonuniformity in a blow blow molding article, when the loadings of denaturation polyolefine do not fulfill 5 weight sections, and loadings exceed 80 weight sections on the other hand, since heat-resistant lowering becomes remarkable, it is not desirable.

[0046] In this invention, although grain-like reinforcement are not indispensable components, it is possible to blend in the range which does not exceed the 200 weight sections to the PPS resin 100 weight section if needed, and it is possible by usually blending in the range of the 10 - 150 weight section fibrous and/or to aim at improvement in reinforcement, rigidity, thermal resistance, dimensional stability, etc.

[0047] As these fibrous reinforcement, a glass fiber, an alumina fiber, silicon carbide fiber, ceramic fiber, an asbestos fiber, stone KOU fiber, a metal fiber, a carbon fiber, etc. are mentioned.

[0048] As grain-like reinforcement, moreover, straw SUTENAI <TXF FR=0004 HE=200 WI=080 LX=1100 LY=0800> TO, A sericite, a kaolin, a mica, clay, a bentonite, asbestos, Silicate, such as talc and alumina silicate, an alumina, a silicon chloride, a magnesium oxide, Sulfates, such as carbonates, such as metallic oxides, such as a zirconium dioxide and titanium oxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, and a dolomite, a calcium sulfate, and a barium sulfate, a glass bead, boron nitride, silicon carbide, a silica, etc. may be mentioned, and these may be hollow. These reinforcement can use two or more sorts together, and they can be used, carrying out conditioning of them by coupling agents, such as a silane system and a titanium system, as occasion demands.

[0049] After there being no limit especially in the preparation approach of the resin constituent used by this invention and carrying out the dryblend of the reinforcement using a ribbon blender, a Henschel mixer, V blender, etc. the powder of PPS resin, polyamide resin, and denaturation polyolefine, a pellet, a split, and if needed, the approach of carrying out melting kneading using a Banbury mixer, a roll mill, a monopodium or a biaxial extruder, a kneader, etc. is mentioned. The approach of carrying out melting kneading using the monopodium or the biaxial extruder which has sufficient kneading force especially is typical.

[0050] Moreover, to the resin constituent which consists of the PPS resin, polyamide resin, and denaturation polyolefine which are used by this invention, a usual additive and usual little other type polymers, such as an antioxidant, a thermostabilizer, lubricant, a crystalline-nucleus agent, an ultraviolet-rays inhibitor, a coloring agent, and a flame retarder, can be added in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0051] The melt viscosity of the resin constituent used by thermoplastic elastomer, such as a polyolefine system elastomer, a diene system elastomer or its water garnish, an acrylic elastomer, a polyamide elastomer, a polyester elastomer, and a silicone elastomer, and this invention can be adjusted as an other type polymer which can be added especially, and it is useful.

[0052] Furthermore, it is the object which controls the degree of cross linking of PPS resin, and it is also possible to blend bridge formation inhibitors indicated by a bridge formation accelerator or JP,58-204045,A, JP,58-204046,A, etc., such as the usual peroxidation agent and a thio phosphinic acid metal salt indicated by JP,59-131650,A, such as a dialkyl tin dicarboxy rate and aminotriazole.

[0053] A well-known blow molding method, i.e., by considering as the 2 made contemptuous glance-like - three-dimension hit sky Plastic solid, can supply a resin constituent to an extruder fundamentally, can carry out melting extrusion, parison is made to be able to form, and the blow blow molding article of this invention can usually obtain the resin constituent obtained as mentioned above.

[0054] Usually, of course, it is also possible to apply the multilayer blow molding method which can mention the direct blowing method, the accumulator blowing method, the multi-dimension blowing method, etc., and is used in combination with other ingredients as an example of representation of a well-known blow molding method, an exchange blow molding method, etc.

[0055] Thus, as an example of representation of the blow blow molding article of this invention fabricated, a bottle, a tank, a duct, etc. are mentioned and these are useful as a duct, a pipe, etc. in the container for drug solutions, air conditioning ducts, and an automobile engine room as a blow molding

article which was excellent in thermal resistance, chemical resistance, shock resistance, and a mold-goods appearance.

[0056]

[Example] An example is given to below and this invention is explained to it in more detail.

[0057] In addition, many properties described for the example and the example of a comparison which are described below were measured by the following approach.

[0058] (1) Moldability : after having supplied the resin constituent pellet to the blow molding machine possessing 50mmphi extruder, performing extrusion at 320 degrees C of cylinder temperatures and fabricating parison with an outer diameter [ of 100mm ], and a thickness of 4mm, air was blown within metal mold and one-side 150mm and a forward square pole mold container with a height of 500mm were fabricated. The thickness of the upper part of this mold-goods drum section and the five lower parts each was measured, and it judged that that to which the difference of up average thickness and lower average thickness exceeds a less than 1mm thing, and the difference of moldability fitness and the above-mentioned thickness exceeds 1mm is [ a moldability ] poor.

[0059] (2) Surface appearance : visual observation of the appearance of the above-mentioned container was carried out, and the thing without the float of reinforcement, such as a glass fiber, was judged to be good, and it judged that what similarly has a float is poor.

[0060] (3) Thermal resistance : when it processed at predetermined temperature for 1 hour, having applied the 2.5kg load to the drum section of the above-mentioned container, deformation measured the maximum temperature used as less than 2mm, and considered as the heat-resistant rule of thumb.

[0061] (4) Shock resistance : the above-mentioned container was made to fall from height of 1m to a concrete above the floor level, and the visual judgment of breakage of a container and the existence of a crack was carried out. Although it did not examine and damage by  $n=20$ , the number was counted, and it expressed as the percentage as a rate of un-destroying, and considered as the shock-proof rule of thumb.

[0062] The example 1 (polymerization of PPS resin) of reference

Temperature up was gradually carried out to 205 degrees C, teaching and agitating 3.20kg (25 mols and 40% of water of crystallization being included) of sodium sulfides, 4g of sodium hydroxides, 1.36kg (about ten mols) of sodium acetate trihydrate, and 7.9kg (it being hereafter called NMP for short) of N-methyl-2-pyrrolidones to an autoclave, and about 1.5l. of ruble floods containing 1.36kg of water was removed.

[0063] 1 and 4-dichlorobenzene 3.75kg (25.5 mols) and NMP2kg were added to residual mixture, and it heated at 265 degrees C for 3 hours. 70-degree C warm water washed the resultant 5 times, reduced pressure drying was carried out at 80 degrees C for 24 hours, and about 2kg (P-1) of powdered PPS resin of melt viscosity about 1,500 Boas (320 degrees C, shear rate 10sec-1) was obtained.

[0064] The same actuation was repeated and the example of a publication was presented below.

[0065] The example 2 (acid water-solution washing processing of PPS resin) of reference

It filtered, after throwing in about 2kg of PPS resin powder obtained in the example 1 of reference in 20l. of acetic-acid water solutions of pH4 heated by 90 degrees C and continuing agitating it for about 30 minutes, it washed by about 90-degree C deionized water until pH of filtrate was set to 7, and reduced pressure drying was carried out at 120 degrees C for 24 hours, it presupposed that it is powdered, and acid solution washing processing PPS resin (P-2) was obtained.

[0066] The example 3 (hot water washing processing of PPS resin) of reference

It cooled, after keeping it warm for about 30 minutes, having carried out temperature up to 175 degrees C, and agitating, after teaching 10l. of deionized water to the autoclave and sealing it by ordinary pressure, about 2kg of PPS resin powder obtained in the example 1 of reference, and. Contents were taken out and filtered and actuation of it having been immersed, having agitated PPS resin and filtering it in about 10l. of 70-degree C deionized water was repeated further 5 times. Reduced pressure drying was carried out at 120 degrees C after that for 24 hours, and hot water washing processing PPS resin (P-3) was obtained.

[0067] The example 4 (organic solvent washing processing of PPS resin) of reference

It filtered, after throwing in about 2kg of powder obtained in the example 1 of reference in 20l. of NMP (s) heated at 100 degrees C and agitating it for about 30 minutes, and about 90-degree C ion exchange water washed continuously. Reduced pressure drying of this thing was carried out at 120 degrees C for 24 hours, and NMP washing processing PPS resin (P-4) was obtained.

[0068] After carrying out the dryblend of the acid water-solution washing processing PPS resin (P-2) 100 weight section obtained in the example 2 of example 1 reference, the PORIKA pro amide 50 weight section of relative viscosity 3.4, ethylene / glycidyl methacrylate = 88 / 12 (% of the weight) copolymer 50 weight section, and the glass fiber 50 weight section with a Henschel mixer, they be supplied to the hopper of 40mmphi single screw extruder, and they be the cylinder temperature of 300 degrees C, and screw-speed 80rpm. It pelletized by performing melting kneading on conditions.

[0069] After carrying out hot air drying of this pellet at 140 degrees C for 4 hours, one-side 150mm and a forward square pole mold container with a height of 500mm were fabricated using the above-mentioned blow molding machine.

[0070] Consequently, the blow blow molding article which has the extremely excellent surface appearance which does not have the drawdown of the parison at the time of blow molding, and does not have the float of the glass fiber on the front face of mold goods was obtained. It was as being shown in a table 2, and the physical properties of this blow blow molding article did not have the thickness deviation in mold goods, either, and were good. [ of thermal resistance and shock resistance ]

[0071] Except having omitted the activity of an example of comparison 1 PORIKA pro amide, melting kneading was performed completely like the example 1, and blow molding was presented with the obtained pellet.

[0072] Consequently, although the blow blow molding article which has the outstanding thermal resistance and the shock resistance which do not have the drawdown of the parison at the time of blow molding, and do not have thickness deviation was obtained as shown in a table 2, the feeling of a rough deposit resulting from the float of a glass fiber was shown in the front face of these mold goods, and the appearance was poor.

[0073] Melting kneading and blow molding were carried out in the same procedure as an example 1 except having changed the class and loadings of an example 2 - 6PPS resin, polyamide resin, and denaturation polyolefine, as shown in a table 1.

[0074] In addition, E/GMA means a copolymer for a copolymer in nylon 6 T / 66 in a table 1 again ethylene / glycidyl methacrylate = 88/12% of the weight polyhexamethylene terephthalamide / polyhexamethylene adipamide = 30/70% of the weight.

[0075] Consequently, the blow blow molding article which has the extremely excellent surface appearance which does not have the drawdown of the parison at the time of blow molding in the case of which, and does not have the float of the glass fiber on the front face of mold goods was obtained. The physical properties of such blow blow molding articles were as being shown according to a table 2, and each the homogeneity, thermal resistance, and shock resistance of mold goods were good.

[0076]

[A table 1]

【表 1】

成 分 (重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
P P S - 1	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
P P S - 2							
P P S - 3							
P P S - 4							
ナイロン 6	5 0	5 0	7 0	5 0	5 0	3 0	
ナイロン 6 6							
ナイロン 6T/66							
E / G M A	5 0	4 0	3 0	4 0	3 0	4 0	5 0
ガラス繊維	5 0	7 0	3 0	6 0	3 0	2 0	5 0
炭素繊維							
マイカ							
ワラストナイト							

[0077]

[A table 2]

【表 2】

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
成 形 性	良	良	良	良	良	良	良
表 面 外 観	良	良	良	良	良	良	不良
耐 熱 性 (℃)	1 7 0	1 8 8	1 6 4	1 7 4	1 8 3	1 7 9	1 7 5
耐 衝 撃 性 (%)	1 0 0	1 0 0	9 0	1 0 0	9 5	9 0	9 0

[0078]

[Effect of the Invention] The blow blow molding article of this invention has the outstanding blow molding nature, thermal resistance, shock resistance, and a mold-goods appearance, and they can be beneficially used for it to applications, such as ducts of a chemical-resistant tank, a bottle, and an automobile.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-124090

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 49/00		2126-4F		
C 0 8 K 7/00		7167-4 J		
C 0 8 L 81/02	LRG	7167-4 J		
// (C 0 8 L 81/02				
77:00				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-291567	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成3年(1991)11月7日	(72)発明者	小林 和彦 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	嶋▲さき▼ 周夫 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 ブロー中空成形品

(57)【要約】

【構成】 ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、ポリアミド樹脂5～80重量部、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン5～80重量部および繊維状および／または粒状の強化材0～200重量部を配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を、ブロー成形してなるブロー中空成形品。

【効果】 すぐれたブロー成形性、耐熱性、耐衝撃性および成形品外観を有しており、耐薬品性タンク、ボトルおよび自動車のダクト類などの用途に対し有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、ポリアミド樹脂5〜80重量部、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン5〜80重量部および繊維状および／または粒状の強化材0〜200重量部を配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を、ブロー成形してなることを特徴とするブロー中空成形品。

【請求項2】 ポリフェニレンスルフィド樹脂が、酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶媒洗浄処理から選ばれた少なくとも1種の方法により、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする請求項1に記載のブロー中空成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、成形性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性および成形品外観にすぐれたポリフェニレンスルフィド樹脂系ブロー中空成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、PPS樹脂と略称する）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性および電気特性などがすぐれたエンジニアリングプラスチックであり、電気・電子部品、自動車部品および精密機械部品などの用途に対し、近年その需要が益々高まりつつある。

【0003】しかし、PPS樹脂を成形加工する方法は、PPS樹脂の熔融流動性がきわめて高いことから、ほとんど射出成形法に限られており、そのためにPPS樹脂の成形品は小型のものが大部分で、たとえばブロー成形などによるボトルおよびタンクなどの大型部品への応用はあまりなされていないのが実情であった。

【0004】そして、PPS樹脂のブロー成形への応用例としては、たとえば特開昭61-255832号公報に記載されたPPS樹脂のブロー成形容器およびその製造法が知られているが、この方法は著しく高い重合度を有するPPS樹脂を用い、なおかつ特殊な射出延伸ブロー成形法を組合わせたものであり、汎用的なPPS樹脂のブロー成形技術を確立したものであるとはいえない。

【0005】一方、自動車部品においては、エンジンルーム内のダクト類を、ブロー成形によって製造する技術が普及してきており、現在は主としてポリアミド系材料が使用されているが、ポリアミド系材料では耐熱性が不十分であることから、さらに耐熱性が高く、しかもすぐれた耐薬品性および耐衝撃性をも兼備したブロー成形材料が要求されているのが現状である。

【0006】そこで、本発明者らは、このような要求に応えるものとして、PPS樹脂およびエポキシ基含有ポリオレフィン系共重合体からなる組成物をブロー成形す

ることにより得られたブロー中空成形品を、先に特願平2-33147号として提案した。

【0007】しかし、上記本発明者らによる提案で得られたブロー中空成形品は、ブロー成形性、耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性はすぐれたものであるが、とくにガラス繊維などの強化材を添加した際に、ガラス繊維強化材の浮きを生じ、成形品の表面外観が劣ることから、この点の改良が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来のPPS樹脂系ブロー中空成形品が有する問題点の改良を課題として検討した結果、達成されたものであり、その目的とするところは、成形性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性および成形品外観が均衡してすぐれたポリフェニレンスルフィド樹脂系ブロー中空成形品を提供することにある。

【0009】本発明者らの検討によれば、ポリフェニレンスルフィド樹脂に対し、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィンに加えて、さらにポリアミド樹脂を特定量配合した組成物からなるブロー中空成形品が、上記目的を満たし、耐熱性、機械的性質のみならず、経済性にもすぐれたものであることが見出された。

【0010】

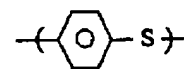
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、PPS樹脂100重量部に対し、ポリアミド樹脂5〜80重量部、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン5〜80重量部および繊維状および／または粒状の強化材0〜200重量部を配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を、ブロー成形してなることを特徴とするブロー中空成形品を提供するものである。

【0011】なお、本発明で用いるPPS樹脂は、脱イオン化処理を施されたものである場合に一層好適な効果を発揮する。

【0012】本発明で使用するPPS樹脂は、下記構造式で示される繰返し単位を70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含む重合体であり、下記繰返し単位が70モル%未満では、耐熱性が損われるため好ましくない。

【0013】

【化1】



【0014】PPS樹脂は一般に、特公昭45-3368号公報で代表される製造法により得られる比較的小さい重合体と、特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体などがあり、前記特公昭45-3368号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合

3

4

後酸素雰囲気下において加熱することにより、あるいは過酸化剤などの架橋剤を添加して加熱することにより高重合度化して用いることも可能である。

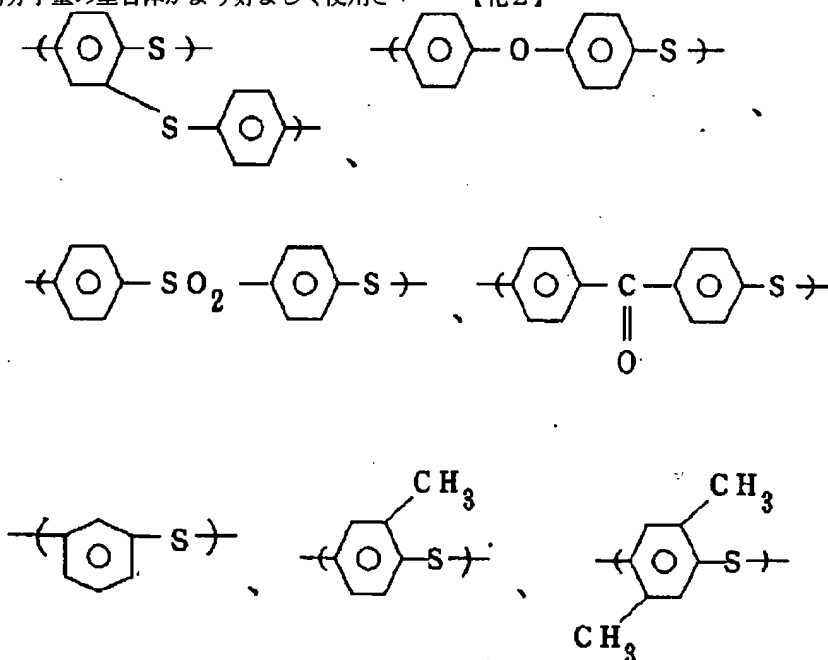
【0015】本発明においては、いかなる方法により得られたPPS樹脂を用いることも可能であるが、本質的に線状で比較的高分子量の重合体がより好ましく使用さ\*

\*れる。

【0016】また、PPS樹脂は、その繰返し単位の30モル%未満を、下記の構造式を有する繰返し単位などで構成することが可能である。

【0017】

【化2】



【0018】本発明で用いるPPS樹脂は、上記重合工程を経て生成した後、酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理または有機溶媒洗浄処理により、脱イオン化処理を施されたものであることが望ましい。

【0019】上記の酸水溶液洗浄処理を行う場合は次のとおりである。

【0020】すなわち、本発明でPPS樹脂の酸水溶液洗浄処理に用いる酸としては、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであればとくに制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられ得るが、硝酸のようなPPS樹脂を分解、劣化させるものは好ましくない。

【0021】酸水溶液洗浄処理の方法は、酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。たとえば、酢酸を用いる場合、pH4の水溶液を80～90℃に加熱した中に、PPS樹脂粉末を浸漬し、30分間攪拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要である。

【0022】洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損わない意味で、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

※【0023】また、熱水洗浄処理を行う場合は次のとおりである。

【0024】すなわち、本発明において使用するPPS樹脂を熱水処理するにあたり、熱水の温度を100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、とくに好ましくは170℃以上とすることが重要であり、100℃未満では、PPS樹脂の好ましい化学的変性の効果が小さいため好ましくない。

【0025】本発明の熱水洗浄処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水が多い方が好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

【0026】また、熱水処理の雰囲気は、末端基の分解は好ましくないため、これを回避するため不活性雰囲気下とすることが好ましい。さらに、この熱水処理操作を終えたPPS樹脂を、残留している成分を物理的に除去するために温水で数回洗浄するのが好ましい。

【0027】さらに、有機溶媒洗浄処理の場合は次のとおりである。

【0028】すなわち、本発明でPPS樹脂の洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用など



を有しないものであればとくに制限はなく、たとえばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用がとくに好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合系で使用される。

【0029】有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。

【0030】有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度についてはとくに制限はなく、常温〜300℃程度の任意の温度が選択できる。ここで、洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温〜150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。

【0031】また、圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についてもとくに制限はない。たとえば、洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5分間以上洗浄することにより、十分な効果が得られる。また、連続式で洗浄することも可能である。

【0032】重合により生成したPPS樹脂を、有機溶媒で洗浄するのみで十分であるが、本発明の効果をさらに発揮させるためには、水洗浄または温水洗浄と組み合わせるのが好ましい。また、N-メチルピロリドンなどの高沸点水溶性有機溶媒を用いた場合は、有機溶媒洗浄後、水または温水で洗浄することにより、残存有機溶媒の除去が容易に行えるため好ましい。これらの洗浄に用いる水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

【0033】本発明で用いられるPPS樹脂の熔融粘度はとくに制限なく、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンとの混練が可能であればいかなる熔融粘度のものでも用いることができるが、通常は320℃、剪断速度

10 sec<sup>-1</sup>における熔融粘度が100〜10,000ポイズのものが用いられる。

【0034】本発明で用いられるポリアミド樹脂は、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。

【0035】その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-アミノカプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマまたはコポリマを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0036】本発明において、とくに有用なポリアミド樹脂としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジバミド(ナイロン116)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体(ナイロン6/6T)およびポリヘキサメチレンアジバミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体(ナイロン66/6T)などが挙げられる。

【0037】ここで用いられるポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がなく、1%の濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1.5〜6.0の範囲にあるものを任意に選択することができる。

【0038】本発明で用いられるα-オレフィンとα, β-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変

8

\* 具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられ、中でもとくにメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

【0040】

$$\text{CH}_2 = \underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH} - \text{CH}_2}}$$

※ト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、塩化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら強化材は2種以上を併用することが可能であり、必要によりシラン系およびチタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

【００４９】本発明で用いられる樹脂組成物の調製方法にはとくに制限がなく、ＰＰＳ樹脂、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンの粉末、ペレット、細片、および必要に応じて強化材を、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサーおよびＶブレンダーなどを用いてドライブレンドした後、パンバリーミキサー、ミキシングロール、単軸または２軸の押出機およびニーダーなどを用いて熔融混練する方法などが挙げられる。中でも十分な混練力を有する単軸または２軸の押出機を用いて熔融混練する方法が代表的である。

【００５０】また本発明で用いるPPS樹脂、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物には、本発明の効果を損わない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色剤および難燃剤などの通常の添加剤および少量の他種ポリマを添加することができる。

【0051】とくに、添加可能な他種ポリマとして、ポリオレフィン系エラストマ、ジエン系エラストマないしはその水添物、アクリル系エラストマ、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマおよびシリコーンエラストマなどの熱可塑性エラストマ、本発明で用いる樹脂組成物の熔融粘度を調整することができて有益である。

【0052】さらに、PPS樹脂の架橋度を制御する目的で、通常の過酸化剤、および特開昭59-131650号公報に記載されているチオホスフィン酸金属塩などの架橋促進剤、または特開昭58-204045号公報や特開昭58-204046号公報などに記載されているジアルキル錫ジカルボキシレート、アミノトリアゾールなどの架橋防止剤を配合することも可能である。

ルなどの架橋防止剤を配合することも可能である。

【0048】また粒状の強化材としては、ワラステナイ※50

【0053】本発明のブロー中空成形品は、上記のようにして得られた樹脂組成物を、通常公知のブロー成形法、すなわち基本的には樹脂組成物を押出機に供給し、溶融押出をしてバリソンを形成せしめ、その後目的とする2〜3次元的中空成形体とすることによって得ることができる。

【0054】通常公知のブロー成形法の代表例としては、ダイレクトブロー法、アキュームレーターブロー法および多次元ブロー法などを挙げることができ、また他の材料との組合わせにおいて用いられる多層ブロー成形法や、エクステンジブロー成形法などを適用することも勿論可能である。

【0055】このようにして成形される本発明のブロー中空成形品の代表例としては、ボトル、タンクおよびダクトなどが挙げられ、これらは耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性および成形品外観のすぐれた中空成形品として、薬液用容器、空調ダクト類、自動車エンジンルーム内のダクトおよびパイプなどとして有用である。

【0056】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【0057】なお、以下に述べる実施例および比較例に記された諸特性は、下記の方法により測定した。

【0058】(1) 成形性：樹脂組成物ペレットを、50mmφ押出機を具備するブロー成形機に供給し、シリンダー温度320℃で押出を行い、外径100mm、肉厚4mmのバリソンを成形した後、金型内で空気を吹込み、1辺150mm、高さ500mmの正四角柱型容器を成形した。この成形品胴部の上部および下部各5ヶ所の厚みを測定し、上部平均厚みと下部平均厚みの差が1mm以内のものを成形性良好、上記厚みの差が1mmを越えるものを成形性不良と判定した。

【0059】(2) 表面外観：上記容器の外観を目視観察し、ガラス繊維などの強化材の浮きがないものを良、同じく浮きがあるものを不良と判定した。

【0060】(3) 耐熱性：上記容器の胴部に2.5Kgの荷重をかけて、所定の温度で1時間処理した際に、変形量が2mm以内となる最高温度を測定し、耐熱性の目安とした。

【0061】(4) 耐衝撃性：上記の容器を1mの高さからコンクリート床上に落下せしめ、容器の破損、クラックの有無を目視判定した。n=20で試験を行い、破損しなかったものの個数を数え、非破壊率として百分率で表示し、耐衝撃性の目安とした。

【0062】参考例1 (PPS樹脂の重合)

オートクレーブに硫化ナトリウム3.20Kg (25モル、結晶水40%を含む)、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水合物1.36Kg (約10モル) およびN-メチル-2-ピロリドン (以下、NMPと略称する) 7.9Kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃ま

で昇温し、水1.36Kgを含む留出水約1.5リットルを除去した。

【0063】残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75Kg (25.5モル) およびNMP 2Kgを加え、265℃で3時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、溶融粘度約1,500ポアズ (320℃、剪断速度10sec<sup>-1</sup>) の粉末状PPS樹脂 (P-1) 約2Kgを得た。

【0064】同様の操作を繰返し、以下に記載の実施例に供した。

【0065】参考例2 (PPS樹脂の酸水溶液洗浄処理)

参考例1で得られたPPS樹脂粉末約2Kgを、90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液20リットル中に投入し、約30分間攪拌し続けた後、濾過し、濾液のpHが7になるまで約90℃の脱イオン水で洗浄し、120℃で24時間減圧乾燥して粉末状とし、酸溶液洗浄処理PPS樹脂 (P-2) を得た。

【0066】参考例3 (PPS樹脂の熱水洗浄処理)

参考例1で得られたPPS樹脂粉末約2Kgと、脱イオン水10リットルとを、オートクレーブに仕込み、常圧で密封した後、175℃まで昇温し、攪拌しながら約30分間保温した後冷却した。内容物を取り出して濾過し、さらに、70℃の脱イオン水約10リットルの中にPPS樹脂を浸漬、攪拌し、濾過する操作を5回繰返した。その後120℃で24時間減圧乾燥して熱水洗浄処理PPS樹脂 (P-3) を得た。

【0067】参考例4 (PPS樹脂の有機溶媒洗浄処理)

参考例1で得られた粉末約2Kgを、100℃に加熱したNMP 20リットル中に投入し、約30分間攪拌した後濾過し、続いて約90℃のイオン交換水で洗浄した。このものを120℃で24時間減圧乾燥してNMP洗浄処理PPS樹脂 (P-4) を得た。

【0068】実施例1

参考例2で得られた酸水溶液洗浄処理PPS樹脂 (P-2) 100重量部、相対粘度3.4のポリカプロアミド50重量部、エチレン/グリシジルメタクリレート=88/12 (重量%) 共重合体50重量部、およびガラス繊維50重量部を、ヘンシェルミキサでドライブレンドした後、40mmφ単軸押出機のホッパーに供給し、シリンダー温度300℃、スクリュウ回転数80rpmの条件下で溶融混練を行いペレット化した。

【0069】このペレットを140℃で4時間熱風乾燥した後、上記のブロー成形機を用いて、1辺150mm、高さ500mmの正四角柱型容器を成形した。

【0070】この結果、ブロー成形時のバリソンのドローダウンがなく、また成形品表面へのガラス繊維の浮きのない、きわめてすぐれた表面外観を有するブロー中空成形品が得られた。このブロー中空成形品の物性は表2

に示す通りであり、成形品中の偏肉もなく、耐熱性および耐衝撃性も良好なものであった。

#### 【0071】比較例1

ポリカプロアミドの使用を省略した以外は実施例1と全く同様に熔融混練を行い、得られたペレットをブロー成形に供した。

【0072】この結果、表2に示したように、ブロー成形時のバリソンのドローダウンがなく、かつ偏肉のない、すぐれた耐熱性および耐衝撃性を有するブロー中空成形品が得られたが、この成形品の表面にはガラス繊維の浮きに起因するざらつき感があり、外観が不良であった。

#### 【0073】実施例2～6

PPS樹脂、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンの種類および配合量を、表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様の手順で熔融混練およびブロー成\*

【表1】

成 分 (重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
PPS-1						100	
PPS-2	100	100			100		100
PPS-3			100				
PPS-4				100			
ナイロン6	50			50			
ナイロン66		50			50	30	
ナイロン6T/66			70				
E/GMA	50	40	30	40	30	40	50
ガラス繊維	50		30	60	30	20	50
炭素繊維		70					
マイカ					30		
ワラストナイト						50	

【0077】

※ ※【表2】

\*形を実施した。

【0074】なお、表1中でナイロン6T/66とは、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンアジバミド=30/70重量%共重合体を、またE/GMAとは、エチレン/グリシジルメタクリレート=88/12重量%共重合体を意味する。

【0075】この結果、いずれの場合においても、ブロー成形時のバリソンのドローダウンがなく、また成形品表面へのガラス繊維の浮きのない、きわめてすぐれた表面外観を有するブロー中空成形品が得られた。これらのブロー中空成形品の物性は、表2に合わせて示す通りであり、成形品の均質性、耐熱性および耐衝撃性は、いずれも良好なものであった。

#### 【0076】

【表1】

【表2】

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
成 形 性	良	良	良	良	良	良	良
表 面 外 観	良	良	良	良	良	良	不良
耐 熱 性 (℃)	170	188	164	174	183	179	175
耐衝撃性 (%)	100	100	90	100	95	90	90

【0078】

\*しており、耐薬品性タンク、ボトルおよび自動車のダクト類などの用途に対し、有益に使用することができる。

【発明の効果】本発明のブロー中空成形品は、すぐれたブロー成形性、耐熱性、耐衝撃性および成形品外観を有\*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 L 23:26)

B 29 K 81:00

B 29 L 22:00

4F